WO 2005/060753 PCT/EP2004/013068

FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS EINES TRIAZOLOPYRIMIDIN-DERIVATES UND EINES CONAZOLS

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten
 - 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,

10 und

2) Cyproconazole der Formel II,

in einer synergistisch wirksamen Menge.

15

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen aus der Klasse der *Oomyceten* mit Mischungen der Verbindung I mit der Verbindung II und die Verwendung der Verbindung I mit der Verbindung II zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

20

Die Verbindung I, 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]tri-azolo[1,5-a]pyrimidin, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist aus der Literatur bekannt (WO 98/46607).

- Die Verbindung II, 2-(4-Chlor-phenyl)-3-cyclopropyl-1-[1,2,4]triazol-1-yl-butan-2-ol, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist ebenfalls aus der Literatur bekannt (US 4 664 696; common name: Cyproconazole).
- Mischungen von Triazolopyrimidinderivaten mit Cyproconazole sind allgemein aus EP-30 A 988 790 bekannt. Die Verbindung I ist von der allgemeinen Offenbarung dieser

WO 2005/060753 PCT/EP2004/013068 2

5

15

20

35

Schrift umfasst, ist jedoch nicht explizit erwähnt. Die Kombination der Verbindung I mit Cyproconazole ist daher neu.

- Die in EP-A 988 790 beschriebenen synergistischen Mischungen von Triazolopyrimidinen werden als fungizid wirksam gegen verschiedene Krankheiten von Getreide, Obst und Gemüse, insbesondere Mehltau an Weizen und Gerste oder Grauschimmel an Äpfeln beschrieben. Die fungizide Wirkung dieser Mischungen gegen Schadpilze aus der Klasse der Oomyceten lässt jedoch zu wünschen übrig.
- Das biologische Verhalten von Oomyceten weicht deutlich von dem der Ascomyceten, Deuteromyceten, und Basidiomyceten ab, denn Oomyceten sind biologisch eher mit Algen als mit Pilzen verwandt. Daher sind Erkenntnisse zur fungiziden Aktivität von Wirkstoffen gegen "echte Pilze", wie Ascomyceten, Deuteromyceten, und Basidiomyceten nur sehr eingeschränkt auf Oomyceten übertragbar.

Oomyceten verursachen wirtschaftlich bedeutsame Schäden an verschiedenen Kulturpflanzen. In vielen Regionen stellen Infektionen durch *Phytophthora infestans* im Kartoffel- und Tomatenanbau die bedeutendsten Pflanzenkrankheiten dar. Im Weinbau werden erhebliche Schäden durch Rebenperonospora verursacht.

Es besteht ein andauernder Bedarf an neuen *Oomyceten*-Mitteln in der Landwirtschaft, da die Schadpilze gegen die im Markt etablierten Produkte, wie z.B. Metalaxyl und strukturell ähnliche Wirkstoffe, bereits verbreitet Resistenzen entwickelt haben.

25 Praktische Erfahrungen in der Landwirtschaft haben gezeigt, dass der wiederholte und ausschließliche Einsatz eines Einzelwirkstoffs bei der Bekämpfung von Schadpilzen in vielen Fällen zur schnellen Selektion von solchen Pilzstämmen führt, die gegen den betreffenden Wirkstoff eine natürliche oder adaptierte Resistenz entwickelt haben. Eine wirksame Bekämpfung dieser Pilze mit dem betreffenden Wirkstoff ist dann nicht mehr möglich.

Um die Gefahr der Selektion von resistenten Pilzstämmen zu verringern, werden heutzutage zur Bekämpfung von Schadpilzen bevorzugt Mischungen verschiedener Wirkstoffe eingesetzt. Durch Kombination von Wirkstoffen mit unterschiedlichen Wirkungsmechanismen kann der Bekämpfungserfolg über längere Zeit gesichert werden.

Im Hinblick auf effektives Resistenzmanagement und eine wirkungsvolle Bekämpfung von Schadpilzen aus der Klasse der *Oomyceten* bei möglichst geringen Aufwandmengen lagen der vorliegenden Erfindung Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei mög-

20

35

lichst geringer Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine ausreichende Wirkung gegen die Schadpilze zeigen.

- Demgemäss wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, dass sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindung I und der Verbindung II oder bei Anwendung der Verbindungen I und der Verbindung II nacheinander *Oomyceten* besser bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen (synergistische Mischungen).
- 10 Darüber hinaus ist die erfindungsgemäße Kombination der Verbindungen I und II auch zur Bekämpfung anderer Pathogene geeignet, wie z. B. Septoria- und Puccinia-Arten in Getreide und Alternaria- und Boytritis-Arten in Gemüse, Obst und Wein.

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen *Paecilomyces variotii*.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

Als weitere Wirkstoffe im voranstehenden Sinne kommen insbesondere Fungizide ausgewählt aus der folgenden Gruppe in Frage:

- Acylalanine wie Benalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
 - Aminderivate wie Aldimorph, Dodemorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Tridemorph,
 - Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyprodinil,
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder
 Streptomycin,
 - Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Enilconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, Hexaconazol, Imazalil, Ipconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Simeconazol, Tetraconazol, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol
 - Dicarboximide wie Myclozolin, Procymidon,
 - Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Metam, Propineb, Polycarbamat, Ziram, Zineb,
- Heterocylische Verbindungen wie Anilazin, Boscalid, Oxycarboxin, Cyazofamid,
 Dazomet, Famoxadon, Fenamidon, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothio-

4

lan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Pyroquilon, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,

- Nitrophenylderivate wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl,
- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fosetyl, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid,
- Strobilurine wie Fluoxastrobin, Metominostrobin, Orysastrobin oder Pyraclostrobin,
- Sulfensäurederivate wie Captafol,
- Zimtsäureamide und Analoge wie Flumetover.

In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mischungen werden den Verbindungen I und II ein weiteres Fungizid III oder zwei Fungizide III und IV beigemischt. Mischungen der Verbindungen I und II mit einer Komponente III sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Mischungen der Verbindungen I und II.

Die Mischungen der Verbindung I und der Verbindung II bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindung I und der Verbindung II zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen pflanzenpathogene Pilze aus der Klasse der *Oomyceten*, insbesondere von *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, sowie *Plasmopara viticola* an Reben. Sie können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung von *Oomyceten* an verschiedenen Kulturpflanzen wie Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Kartoffeln, Tomaten, Reben und entsprechende Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der Kraut- und Knollenfäule an Tomaten und Kartoffeln, die durch *Phytophthora infestans* verursacht wird, sowie des falschen Rebenmehltaus (Rebenperonospora), verursacht durch *Plasmopara viticola*.

Die Verbindung I und die Verbindung II können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindung I und die Verbindung II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10 angewandt.

35

30

5

15

20

Die Komponenten III und ggf. IV werden gewünschtenfalls im Verhältnis von 20:1 bis 1:20 zu der Verbindung I zugemischt.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art der Verbindung und des gewünschten Effekts bei 5 g/ha bis 1000 g/ha, vorzugsweise 50 bis 900 g/ha, insbesondere 50 bis 750 g/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindung I liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 900 g/ha, insbesondere 20 bis 750 g/ha.

10

Die Aufwandmengen für die Verbindung II liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 500 g/ha, insbesondere 40 bis 100 g/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 15 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut, vorzugsweise 1 bis 200 g/100 kg, insbesondere 5 bis 100 g/100 kg verwendet.

Das Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen erfolgt durch die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindung I und der Verbindung II oder der Mischungen aus der Verbindung I und der Verbindung II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen. Bevorzugt erfolgt die Anwendung der Verbindungen durch Besprühen der Blätter.

Die erfindungsgemäßen Mischungen, bzw. die Verbindungen I und II können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

30

20

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butryolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,

5

10

15

40

Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphtalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubmittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat,
 Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% der Wirkstoffe. Die Wirkstoffe werden dabei in ei-

7

ner Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

5

- A) Wasserlösliche Konzentrate (SL)
- 10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

10

- B) Dispergierbare Konzentrate (DC)
- 20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

15

- C) Emulgierbare Konzentrate (EC)
- 15 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

20

25

30

35

- D) Emulsionen (EW, EO)
- 40 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.
- E) Suspensionen (SC, OD)
- 20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.
- F) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)
 50 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein
 gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als
 wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung
 in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.
 - G) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)
- 40 75 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln so-

wie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

2. Produkte für die Direktapplikation

5

- H) Stäube (DP)
- 5 Gew.Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubmittel.
- 10 I) Granulate (GR, FG, GG, MG)

0.5 Gew-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

15 J) ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubmitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermitttel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

35

30

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

PCT/EP2004/013068

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

10

Die Verbindungen I und II, bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen lässt sich durch folgende Versuche zeigen:

20

25

15

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Anwendungsbeispiel - Wirksamkeit gegen Rebenperonospora verursacht durch *Plasmopara viticola*

Blätter von Topfreben der Sorte "Riesling" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Unterseiten der Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* inokuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend
 für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet:

Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

5

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

- α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
- 10 β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

15

Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, <u>15</u>, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

20

Colby Formel:

$$E = x + y - x \cdot y/100$$

- zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
 - x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
- y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Als Vergleichsverbindungen wurden die von den in EP-A 988 790 beschriebenen Mischungen bekannten Verbindungen A und B verwendet:

Α

35

Tabelle A - Einzelwirkstoffe

Beispiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
1	Kontrolle (unbehandelt)	-	(90 % Befall)
2		4	56
		16	0
3	II (Cyproconazole)	4	0
		1	0
4	Vergleich A	4	11
5	Vergleich B	4	11

Tabelle B – erfindungsgemäße Mischungen

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
6	l + II 4 + 1 ppm 4:1	78	56
7	l + II 4 + 4 ppm 1:1	89	56
8	l + ll 4 + 16 ppm 1:4	94	56

^{*)} berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

5

Tabelle C - Vergleichsversuche

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
9	A + II 4 + 1 ppm 4:1	22	22
10	A + II 4 + 4 ppm 1:1	33	22
11	A + II 4 + 16 ppm 1:4	44	22

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
12	B + II 4 + 1 ppm 4:1	22	11
13	B + II 4 + 4 ppm 1:1	22	11
14	B + II 4 + 16 ppm 1:4	33	11

^{*)} berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Mischungen gegen *Plasmopara viticola* durch einen starken Synergismus erheblich besser wirksam sind, als die in EP-A 988 780 vorgeschlagenen Cyproconazole-Mischungen der Vergleichsverbindungen.

Patentansprüche

- 1. Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten
- 5 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,

und

2) Cyproconazole der Formel II,

10

in einer synergistisch wirksamen Menge.

2. Fungizide Mischungen, enthaltend die Verbindung der Formel I und die Verbindung der Formel II in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100.

15

- Mittel, enthaltend einen flüssigen oder festen Trägerstoff und eine Mischung gemäß Anspruch 1 oder 2.
- Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen aus der Klasse der Oomyceten, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen
 Menge der Verbindung I und der Verbindung II gemäß Anspruch 1 behandelt.
- Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.
- 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 auf die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen oder den Boden in einer Menge von 5 g/ha bis 1000 g/ha aufwendet.

WO 2005/060753 PCT/EP2004/013068

7. Verfahren nach Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut anwendet.

14

5 8. Verfahren nach Ansprüchen 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Schadpilz *Plasmopara viticola* bekämpft wird.

10

9. Saatgut, enthaltend die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg.

10. Verwendung der Verbindung I und der Verbindung II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines zur Bekämpfung von *Oomyceten* geeigneten Mittels.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A01N43/90 //(A01N43/90,43:653)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A01N IPC 7

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, CHEM ABS Data

Category °	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
A	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID CO) 29 March 2000 (2000-03-29) cited in the application paragraph '0001! - paragraph '0007! paragraph '0010! - paragraph '0011!; example 36 claims 1,2,4,5	1-10	
	WO 98/46607 A (AMERICAN CYANAMID CO) 22 October 1998 (1998-10-22) cited in the application page 1 - page 2, line 16 page 4, line 1 - line 10 page 7, line 8 - line 25 page 17, line 6 - page 18, line 19; example 2 page 26	1-10	

X Further documents are listed in the continuation of box C.	Y Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents: A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance E' earlier document but published on or after the International filling date L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means P' document published prior to the international filing date but tater than the priority date claimed	 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 February 2005	01/03/2005
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Muellners, W

INIERNATIONAL SEARCH REPORT

Interpolation No PCT/EP2004/013068

	PC1/EP2004/013068						
C.(Continu	(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category °	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.					
A	EP 0 071 792 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 16 February 1983 (1983-02-16) page 1, line 16 - page 2, line 9 page 9 - page 13, line 4 page 17, line 29 - page 18, line 17	1-10					
A	EP 0 511 167 A (SANDOZ LTD) 28 October 1992 (1992-10-28) page 2, line 1 - line 26 page 3, line 12 - line 21 page 3, line 50 - page 4, line 9; example 6 claims 1,7	1-10					
Α	EP 0 253 714 A (MONTEDISON S.P.A) 20 January 1988 (1988-01-20) page 2, line 3 - page 3, line 4 page 3, line 27 - line 46	1-10					
T	LATIJNHOUWERS MAITA ET AL: "Oomycetes and fungi: Similar weaponry to attack plants." TRENDS IN MICROBIOLOGY, vol. 11, no. 10, October 2003 (2003-10), pages 462-469, XP002316336 ISSN: 0966-842X the whole document	1-10					

IN LEKNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interplonal Application No PC1/EP2004/013068

cited in search report	- 1	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0988790	A	29-03-2000	AT DE DE DK EP	240648 T 69908052 D1 69908052 T2 988790 T3 0988790 A1	15-06-2003 26-06-2003 27-11-2003 22-09-2003 29-03-2000
			ES PT SI	2203021 T3 988790 T 988790 T1	01-04-2004 31-10-2003 31-10-2003
WO 9846607	Α	22-10-1998	AT AU	202779 T 6576898 A	15-07-2001 11-11-1998
			DE	69801048 D1	09-08-2001
			DE	69801048 T2	14-03-2002
			DK	975634 T3	24-09-2001
			EP	0975634 A1	02-02-2000
			ES	2160408 T3	01-11-2001 31-12-2001
			GR PT	3036714 T3 975634 T	28-12-2001
			WO	9846607 A1	22-10-1998
			ZA	9803055 A	11-10-1999
EP 0071792	Α	16-02-1983	DE	3130633 A1	17-02-1983 15-02-1985
			AT	11539 T 553663 B2	24-07-1986
			AU AU	8665982 A	10-02-1983
•			CA	1180329 A1	01-01-1985
			CS	226748 B2	16-04-1984
		•	DD	202093 A5	31-08-1983
			DE	3262143 D1	14-03-1985
•			DK	341682 A ,B, 0071792 A2	02-02-1983 16-02-1983
			EP GR	76193 A1	03-08-1984
			HÜ	188325 B	28-04-1986
			ΙE	53269 B1	28-09-1988
			JP	1634879 C	20-01-1992
			JP	2061955 B	21-12-1990 14-03-1983
			JP	58043974 A 4567263 A	28-01-1986
			US ZA	8205498 A	27-07-1983
EP 0511167	 А	28-10-1992	FR	2675663 A1	30-10-1992
			BG	61471 B1	30-09-1997 01-12-1992
			BR	9201498 A 0511167 A1	01-12-1992 28-10-1992
			EP ES	2094333 T3	16-01-1997
			GR	3022096 T3	31-03-1997
			ΗÜ	60894 A2	30-11-1992
			MA	22510 A1	31-12-1992
			MX	9201871 A1	01-10-1992
			PL RO	294310 A1 112804 B1	12-07-1993 30-01-1998
EP 0253714	A	20-01-1988	IT	1196465 B	16-11-1988
にし ひとひひ/ エマ	п		ÂÙ	7506587 A	14-01-1988
			BR	8703456 A	22-03-1988
			CN EP	87105156 A .0253714 A2	27-01-1988 20-01-1988

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intermional Application No
PCT/EP2004/013068

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0253714	Α		JP ZA	63099003 A 8704811 A	30-04-1988 14-01-1988

INTERNATIONALER HECHERCHENBERICH I

Internal ionales Aktenzeichen PCT/EP2004/013068

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A01N43/90 //(A01N43/90,43:653)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) $IPK \ 7 \qquad A01N$

Recherchlerte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, CHEM ABS Data

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowelt erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
A	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID CO) 29. März 2000 (2000-03-29) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0001! - Absatz '0007! Absatz '0010! - Absatz '0011!; Beispiel 36 Ansprüche 1,2,4,5	1-10	
A	WO 98/46607 A (AMERICAN CYANAMID CO) 22. Oktober 1998 (1998-10-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 1 - Seite 2, Zeile 16 Seite 4, Zeile 1 - Zeile 10 Seite 7, Zeile 8 - Zeile 25 Seite 17, Zeile 6 - Seite 18, Zeile 19; Beispiel 2 Seite 26	1-10	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Slehe Anhang Patentfamille
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 	 *T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolldiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist *X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist *&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
18. Februar 2005	01/03/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bedlensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Muellners, W

INTERNATIONALER HECHEHUHENBEHICH I

Intermonales Aktenzeichen
PCT/EP2004/013068

		PCI/EP200	4, 010000
	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	anden Toile	Betr. Anspruch Nr.
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit enordenich unter Angabe der in Betracht köhlin	enden rede	Bell. Alispidar Ni
A	EP 0 071 792 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 16. Februar 1983 (1983-02-16) Seite 1, Zeile 16 - Seite 2, Zeile 9 Seite 9 - Seite 13, Zeile 4 Seite 17, Zeile 29 - Seite 18, Zeile 17		1-10
A	EP 0 511 167 A (SANDOZ LTD) 28. Oktober 1992 (1992-10-28) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 26 Seite 3, Zeile 12 - Zeile 21 Seite 3, Zeile 50 - Seite 4, Zeile 9; Beispiel 6 Ansprüche 1,7		1-10
A	EP 0 253 714 A (MONTEDISON S.P.A) 20. Januar 1988 (1988-01-20) Seite 2, Zeile 3 - Seite 3, Zeile 4 Seite 3, Zeile 27 - Zeile 46		1-10
T	LATIJNHOUWERS MAITA ET AL: "Oomycetes and fungi: Similar weaponry to attack plants." TRENDS IN MICROBIOLOGY, Bd. 11, Nr. 10, Oktober 2003 (2003-10), Seiten 462-469, XP002316336 ISSN: 0966-842X das ganze Dokument		1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interreportes Aktenzeichen
PCT/EP2004/013068

		101/212004/013000			
Im Rechercher angeführtes Paten		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 09887	90 A	29-03-2000	AT	240648 T	15-06-2003
LI 09007	,,		DE	69908052 D1	26-06-2003
			DE	69908052 T2	27-11-2003
			DK	988790 T3	22-09-2003
			EP	0988790 A1	29-03-2000
			ĒS	2203021 T3	01-04-2004
			PT	988790 T	31-10-2003
			SÏ	988790 T1	31-10-2003
		22 10 1009	 AT	 202779 T	15-07-2001
WO 98466	07 A	22-10-1998	AU	6576898 A	11-11-1998
			DE	69801048 D1	09-08-2001
			DE	69801048 T2	14-03-2002
				975634 T3	24-09-2001
			DK	0975634 A1	02-02-2000
			EP		01-11-2001
			ES	2160408 T3	31-12-2001
			GR	3036714 T3	28-12-2001
			PΤ	975634 T	28-12-2001 22-10-1998
			MO	9846607 A1	11-10-1999
			ZA	9803055 A 	11-10-1323
EP 00717	92 A	16-02-1983	DE	3130633 A1	17-02-1983
			ΑT	11539 T	15-02-1985
			AU	553663 B2	24-07-1986
			AU	8665982 A	10-02-1983
			CA	1180329 A1	01-01-1985
			CS	226748 B2	16-04-1984
			DD	202093 A5	31-08-1983
			DE	3262143 D1	14-03-1985
			DK	341682 A ,B,	02-02-1983
			EP	0071792 A2	16-02-1983
			GR	76193 A1	03-08-1984
			HU	188325 B	28-04-1986
			ΙE	53269 B1	28-09-1988
			JР	1634879 C	20-01-1992
			JP	2061955 B	21-12-1990
			JP	58043974 A	14-03-1983
			ÜS	4567263 A	28-01-1986
			ZA	8205498 A	27-07-1983
	 L67 A	 28-10-1992	FR	2675663 A1	30-10-1992
EP 0511	LO/ A	70-10-133C	BG	61471 B1	30-09-1997
			BR	9201498 A	01-12-1992
			EP	0511167 A1	28-10-1992
			ES	2094333 T3	16-01-1997
			GR	3022096 T3	31-03-1997
			HU	60894 A2	30-11-1992
			MA	22510 A1	31-12-1992
			MX	9201871 Å1	01-10-1992
				294310 A1	12-07-1993
			PL RO	112804 B1	30-01-1998
					16 11 1000
EP 0253	714 A	20-01-1988	IT	1196465 B	16-11-1988
			AU	7506587 A	14-01-1988
			BR	8703456 A	22-03-1988
			CN	87105156 A	27-01-1988
					00 01 1000
			EP HU	0253714 A2 47388 A2	20-01-1988 28-03-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen
PCT/EP2004/013068

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung 30-04-1988 14-01-1988
EP 0253714	Α	JP ZA	63099003 A 8704811 A	
				~